

Metal plate coated with resin and production method thereof

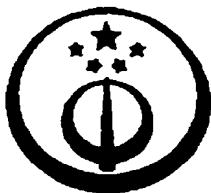
Patent number: CN1135379
Publication date: 1996-11-13
Inventor: CHIYOHAN NAKAMOTO (JP); ATSUJI KIHARA (JP)
Applicant: KOBE STEEL LTD (JP)
Classification:
- international: **B05D3/02; B05D5/00; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; C08L23/00; B05D5/00; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; C08L23/00; (IPC1-7): B05D7/24**
- european:
Application number: CN19960102592 19960131
Priority number(s): JP19950014034 19950131

Abstract not available for CN1135379

Abstract of corresponding document: **JP8207199**

PURPOSE: To enhance abrasion resistance, lubricating properties or the like by forming a resin film based on an emulsion of a polyolefinic copolymer resin intermolecularly associated by ion cluster on the surface of a metal plate in an adhesion agent. The resin film is prepared by adding silica particles, spherical polyethylene wax particles and an aziridinyl group to an emulsion of a polyolefinic copolymer resin intermolecularly associated by ion cluster. 5-30wt.% of silica particles, 0.5-20wt.% of spherical polyethylene wax particles and 1-20wt.% of aziridinyl group in terms of a solid is formed on the surface of a metal plate in an adhesion agent. Silica particles impart excellent corrosion resistance and painting properties and function to the resin film. Spherical polyethylene wax particles enhance lubricity, abrasion resistance, self-lubricating properties or mold abrasion resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96102592.1

[51]Int.Cl⁶

B05D 7/24

[43]公开日 1996 年 11 月 13 日

[22]申请日 96.1.31

[30]优先权

[32]95.1.31 [33]JP[31]14034/95

[71]申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

[72]发明人 中元忠繁 木原敦史

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 树脂涂覆的金属板及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及具优良的耐磨性、加工性、加工时的抗黑化性、可冲压性、耐腐蚀性和可上色性的树脂涂覆的金属板,特别是树脂涂层钢板以及制备这种树脂涂层金属板特别是树脂涂覆的钢板的方法。这种树脂涂膜的金属板的特征在于金属板的表面上形成了涂层重量为 $0.2-2.5\text{g}/\text{m}^2$ (以干重计) 的树脂膜,所述的树脂膜在固体部分含 5—30% (重量) 的硅石颗粒、0.5—20% (重量) 的球形聚乙烯蜡颗粒和 1—20% (重量) 的具吡丙啶基的有机化合物,主要包含分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1.树脂涂覆的金属板, 其特征在于在金属板的表面上形成了涂层重量为 $0.2-2.5\text{g/m}^2$ (以干重计) 的树脂膜, 所述树脂膜在固体部分中含有 $5-30\%$ (重量) 的硅石颗粒、 $0.5-20\%$ (重量) 的球形聚乙烯蜡颗粒和 $1-20\%$ (重量) 的具吡丙啶基的有机化合物, 主要包含分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

2.按照权利要求 1 的树脂涂覆的金属板, 其中所述分子间由离子束连接的聚烯烃共聚物树脂乳液是含有 $1-40\%$ (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的聚烯共聚物树脂乳液, 在其中可含有(甲基)丙烯酸酯组分的烯烃-亚乙基不饱和羧酸共聚物树脂被离子交联聚合并被交联剂进一步交联成高聚物分子。

3.按照权利要求 2 的树脂涂覆的金属板, 其中所述烯烃至少是乙烯和苯乙烯中的一种。

4.按照权利要求 1 的树脂涂覆的金属板, 其中所述硅石颗粒的粒径在 1 至 200nm 的范围内。

5.按照权利要求 1 的树脂涂覆的金属板, 其中所述球形聚乙烯蜡颗粒的粒径在 0.1 至 $3\ \mu\text{m}$ 的范围内。

6.按照权利要求 1 的树脂涂覆的金属板, 其中所述的球形聚乙烯蜡颗粒的软化点为 80 至 $140\ ^\circ\text{C}$ 。

7.制备树脂涂层的金属板的方法, 包括: 在金属板的表面涂上一层固体部分含 $5-30\%$ (重量) 的硅石颗粒、 $0.5-20\%$ (重量) 的球形聚乙烯蜡颗粒和 $1-20\%$ (重量) 的具吡丙啶基的有机化合物并主要由分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液组成的含水树脂涂料, 将金属板加热, 将涂层干燥, 在金属板的表面形成涂料重为 $0.2-2.5\text{g/m}^2$ 的树脂膜。

8.按照权利要求 7 的方法, 其中所述分子间由离子束连接的聚烯共聚物树脂乳液是含有 1 - 40 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的聚烯烃共聚物树脂乳液, 在其中可含有(甲基)丙烯酸酯组分的烯烃-亚乙基不饱和羧酸共聚物树脂被离子交联聚合并被交联剂进一步交联成高聚物分子。

9.按照权利要求 8 的方法, 其中所述烯烃是乙烯和苯乙烯中的至少一种。

10.按照权利要求 7 的方法, 其中所述硅石颗粒的粒径在 1 至 200nm 的范围内。

11.按照权利要求 7 的方法, 其中所述球形聚乙烯蜡颗粒的粒径在 0.1 至 3 μm 的范围内。

12.按照权利要求 7 的方法, 其中所述金属板在比球形聚乙烯蜡颗粒的软化点低的温度下加热, 并具在所述树脂膜内球形聚乙烯蜡颗粒保持了其球形的形状。

说明书

树脂涂覆的金属板及其制备方法

本发明涉及具优良的耐磨性、加工性、加工时的抗黑化性、可冲压性、耐腐蚀性和可上色性的树脂涂覆的金属板，特别是树脂涂层钢板以及制备这种树脂涂层金属板特别是树脂涂覆的钢板的方法。

作为家电产品或建筑材料目的使用的金属板，诸如电镀锌的钢板、热浸渍的镀锌钢板等经表面处理的钢板和铝板及不锈钢板一起得到了广泛的应用。它们之中，必须进行铬酸盐处理或磷酸盐处理的锌电镀表面处理的钢板迄今已广泛地主要用作家电产品和诸如音响设备、计算机部件、电子炉灶的底板等各种构件。但是，最近用户对这些表面处理的钢板的各种膜性能的要求方面变得越来越高。

例如，在经表面处理的钢板在无遮蔽的状态下使用的情况下，需要有耐腐蚀性、接地性能(earth properties)、即使当按上指印时也不会吸引注意的抗指印性、对碱、溶剂等的化学耐性以及抗污染性等。此外，在它们需经压制处理或冲压处理的情况下，需要有润滑性、抗擦伤性、金属深拔加工性、抗模磨损性、冲压性、对加工后滑动表面的抗黑化性、对快干油的耐油性等。

此外，在表面处理的钢板由其生产者以盘成卷或成张的形式的产品运送的情况下，它们一般通过卡车等运输。在盘成卷的情况下，会发生磨损，在成张的情况下，在包装内一张置另一张之上的钢板会在钢板表面上出现磨损或擦伤，两者均由运输时的振动所致。这种擦伤是一种缺陷，在擦伤那部分变得露成黑色。这种缺陷被称为磨损，它引起经表面处理的钢板的货物价值被破坏而使用户不能将其作为货物使用的问题。

上述各种需要不能由经铬酸盐处理或磷酸盐处理的常规无机表面处理的钢板来满足。为此，最近已提出了如下所述的许多由某一有机树脂膜构成的涂布了树脂膜的钢板。

例如，首先，日本专利申请公开 62 - 50480 公开了通过得将锌电镀的钢板进行铬酸盐处理，然后形成由羧化的聚烯烃树脂和环氧树脂组成并在其上含有胶体硅石的有机膜来获得的锌电镀的钢板，有机膜改善了耐腐蚀性、可上色性、耐溶剂性、耐碱性和耐指印性。其次，日本专利申请公开 64 - 73083 公开了通过将可聚的乙烯不饱和化合物加入到含溶胶的亚乙基 - α, β - 不饱和羧酸共聚物树脂中将它们乳液聚合，并在制备所处理的将聚合物交联的液体的聚合作用完成以后将这种液体涂布于经铬酸盐处理的经锌电镀的钢板上从而改善粘接性、耐指印性、耐擦伤性、耐腐蚀性等来获得的经表面处理过的钢板。

第三，日本专利公告 5 - 54823 公开了通过将锌电镀后的钢板进行铬酸盐处理，然后在其上面涂上含胶态硅石的乙烯 - 亚乙基不饱和羧酸共聚物树脂和具吡啶基的有机材料的树脂液，将其干燥形成交联膜从而改善可上色性、耐腐蚀性、耐化学品性和耐擦伤性而获得的涂了树脂的钢板。

第四，日本专利申请公开 6 - 246229 公开了通过将经锌电镀的钢板进行铬酸盐处理并利用乙烯和一种 α, β - 亚乙基不饱和羧酸作为主要组分在板上形成一包含带 60 - 80 % 由钠离子中和的羧基的乙烯共聚物树脂的树脂膜从而在维持优良的耐腐蚀性的同时提高耐黑化性来获得的涂了有机复合物的钢板。

此外，第五，日本专利公告 5 - 13829 公开了通过用丙烯酸酯化的环氧树脂作为主要组分的经锌电镀的钢板上形成包含氟颗粒和硅石颗粒的树脂来得到的具优良压模性能的涂树脂的钢板。

上述的第一至第三种先有技术已在一定程度上对诸如耐腐蚀性、

可上色性、耐指印性等在不遮蔽状态使用的用户所需的性能方面进行了改善。也对由用户的搬运引发的耐擦伤性方面引起了一定程度的效果。但是，由于这些涂了树脂的钢板在膜的硬度和润滑性方面差，所以至今没有解决在压制处理特别是弯曲处理和深拔处理中由于涂了树脂的钢板和模之间的滑动而引起的树脂膜被从钢板上剥离以及电镀层被剥离而产生粘附于产品或积于模上的黑化的物质的问题。同样，对于抗磨性来说，很难防止在极端压力下由振动引起的钢板间擦伤的发生。

在第四种先有技术中，具羧基的乙烯树脂为离子交换聚合而被离子钠中和而产生树脂膜的势垒效应，这样增强了在腐蚀环境下锌镀层的黑化现象，即在没有损害耐腐蚀性下的抗黑化性。还有，其认为膜表面的耐擦伤性可通过在树脂中树脂组分的离子交联合来得到一定的提高。然而，在压制处理时其抗黑化性和抗磨性是没有得到任何改善的。

第五种先有技术涉及关于用于增强压制加工性能目的的润滑化的钢板的工艺，希望可实际起到在压制处理时抑制黑化物质和磨损的发生。但是，用作润滑剂的氟树脂颗粒的表面是非活性的，很难与树脂膜的内部或表面化学键合。因此，当涂层被涂布于通过电解沉积涂布、粉末涂布等处理的表面时，就会有膜粘挡(上色性)方面的问题。另外，在蜡颗粒被用作润滑剂的情况下，当涂布树脂膜并进行干燥时，其加热温度高的情况下，树脂膜中的颗粒就会变软从而抬高了膜表面并固化，导致上色性和耐腐蚀性的下降。因此，树脂膜的干燥和成膜温度被限制到软化点以下，从而引起不能达以足够的膜强度的问题。

为解决上述关于常规树脂涂覆的金属板特别是树脂涂覆的钢板的问题，本发明已告完成。本发明的目的是提供不仅具有抗磨性而且具有优良的润滑性、耐擦伤性、可冲压性、诸如加工时的抗黑化性等压

制加工性能和冲压性能，耐腐蚀性、可上色性、接地性能等性质，此外还具上述这些性质间的良好平衡性的树脂涂覆的金属板，特别是树脂涂覆钢板，以及提供制备这种树脂涂覆的金属板特别是树脂涂覆的钢板的方法。

按照本发明，提供了树脂涂覆的金属板，其特征在于在金属板的表面形成了涂层重量为 0.2 至 2.5g/m^2 的树脂膜(以干重计)，所述树脂膜在固态部分含 $5 - 30\%$ (重量)的硅石颗粒、 $0.5 - 20\%$ (重量)球形聚乙烯蜡颗粒和 $1 - 20\%$ (重量)的具吡丙啶基的有机化合物，该树脂主要包含在分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

按照本发明，还提供了制备树脂涂覆的金属板的方法，它包括：在金属板表面涂上一层其固体部分含 $5 - 30\%$ (重量)的硅石颗粒、 $0.5 - 20\%$ (重量)的球状聚乙烯蜡颗粒和 $1-20\%$ (重量)的具吡丙啶基的有机化合物并主要包含在分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液的含水树脂涂层，将金属板加热，将涂层干燥，在金属板表面形成涂层重量为 $0.2 - 2.5\text{g/m}^2$ 的树脂膜。

在下面，将一般以钢板做为金属板来描述本发明的情况。

在本发明中，分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液被用作树脂涂层中的树脂组分。这里所用的聚烯烃共聚物树脂最好是含 $1 - 40\%$ (重量)的亚乙基不饱和羧基组分并可含(甲基)丙烯酸酯酯组分的烯烃—亚乙基不饱和羧酸共聚物树脂，它被离子交联聚合并被交联剂交联以提供高分子量。

上述的由离子束在分子间相连的聚烯烃共聚物树脂乳液可通过制备具羧基的聚烯烃共聚物的第一步、将所获得的烯烃共聚物离子交联聚合的第二步和将所获得的共聚物树脂形成高分子量的第三步来得到。

在如此得到的在分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液中

加入预定量的硅石颗粒、球状聚乙烯蜡颗粒和具吡丙啶基的有机化合物以形成含水树脂涂料。按照本发明，将这种含水树脂涂料涂到金属板的表面，将金属板加热到预定的板温度使涂层干燥而形成树脂膜，以而获得了不仅具有抗磨性而且具有良好的诸如加工性、加工时的抗黑化性、可冲压性、耐腐蚀性、可上色性等平衡的膜性能。

在制备分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液中，首先将解释制备共聚物的第一步。在 200 - 300 °C 的温度和 1000 - 2000 大气压的条件下将包括作为第一种单体的烯烃、作为第二种单体的 1 - 40 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸和如需要加入的可共聚的第三种单体的单体混合物在水分散体内共聚而制备出具羧基的聚烯烃共聚物树脂乳液。

所用的亚乙基不饱和羧酸以例如(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等为好，以(甲基)丙烯酸为更好。其中，最好使用(甲基)丙烯酸。至于烯烃，一般最好使用诸如苯乙烯等芳族乙烯化合物或诸如乙烯和丙烯等脂族 α -烯烃。因此，在本发明中所用的优选的烯烃共聚物树脂可包括例如乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物树脂、乙烯-苯乙烯(甲基)丙烯酸共聚物树脂等。

在本发明中，除了上述的第一种和第二种单体外，如需要还可使用第三种单体，例如一种二种或多种的：诸如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丙酯等(甲基)丙烯酸酯，诸如苯乙烯、乙烯基甲苯和氯苯乙烯等苯乙烯单体，诸如丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯，诸如 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等 N-取代(甲基)丙烯酰胺，诸如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含(甲基)丙烯酸酯的环氧基，和(甲基)丙烯腈。

在这种聚烯烃共聚物树脂中，当亚乙基不饱和羧酸组分多于 40 % (重量) 时，即使以后通过乳化离聚物步骤和高分子形成步骤获得的由离

子束在分子间相联的聚烯烃共聚物树脂乳液被用作膜形成材料，所获得的树脂涂层的钢板也不具有足够的耐腐蚀性。在另一方面，在聚烯烃共聚物树脂中，当亚乙基不饱和的羧酸组分少于1%(重量)时，就不适合使用本发明方法，很难得到所需获取的聚烯烃共聚物树脂含水分散体或水分散体。

含水分散体中，合用水或水与亲水有机溶剂的混合物。所用的亲水有机溶剂包括例如诸如甲醇、乙醇和丙醇等低级脂族醇，诸如乙二醇甲醚等乙二醇醚，诸如乙二醇乙酸酯等乙二醇酯，诸如四氢呋喃和二氧六环等醚类，二甲基甲酰胺、双丙酮醇等等。

然后将在第一步获得的聚烯烃共聚物树脂进行乳化离子交联聚合。这种乳化离子交联聚合一般在80 - 300 °C的温度和1 - 20大气压的条件下用适宜的阳离子和所需的氨水来进行。在加压的离子交联聚合中，从乳化作用和树脂性能来看，最好联合使用胺。

对于阳离子来说，最好是金属离子。例如，特别是最好使用诸如锂、钾、镁、锌、钠、钙、铁和铝等离子。

为了按本发明在钢板的表面上形成具抗磨性以及加工性、加工时的抗黑化性、可冲压性、耐腐蚀性和可上包性的良好平衡的树脂膜，需要将树脂涂层中的树脂组分部分交联以达到高的分子量。

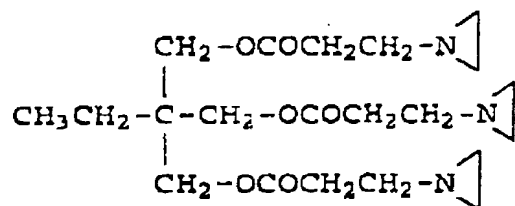
因此按照本发明，通过交联剂来将离子交联聚合的树脂进一步部分交联从而获得分子间通过离子束相连的烯烃共聚物树脂是可能的。这里，交联剂没有被具体限定，适合的交联剂均可使用，只要这些交联剂能利用树脂的羧基来交联。因此，所述交联剂包括例如羟甲基化合物、胺化合物、环氧化物、钛化合物等。交联反应最好在30 - 200 °C的温度和常压至20大气压的压力条件下进行。

按照本发明的树脂涂覆的钢板可这样获得：将在固体部分含5 - 30%(重量)的硅石颗粒、0.5 - 20%(重量)的球形聚乙烯蜡颗粒和1

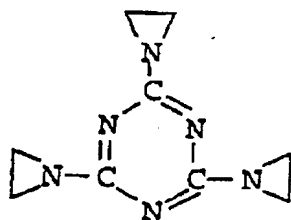
- 20 % (重量) 的具吡丙啶基的有机化合物, 并主要包含如此获得的分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液的含水树脂涂料涂在金属板上, 将金属板加热到预定的温度, 将涂层干燥, 形成在金属板的表面干燥后重量为 $0.2 - 2.5\text{g/m}^2$ 的树脂膜。

正如所述那样, 用于本发明的含水树脂涂料在固体部分含有 1 - 20 % (重量) 具吡丙啶基的有机化合物, 当这种树脂涂料被涂在钢板上并经加热和干燥后, 作为树脂组分的分子间由离子束相连的烯烃共聚物树脂被具有吡丙啶基的有机化合物交联而形成具有高交联密度的树脂膜。如此获得的树脂膜已大幅度提高了硬度、韧度和耐热性。

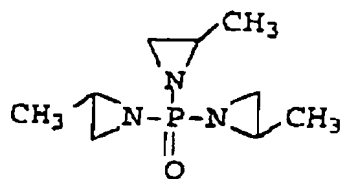
用于本发明的具吡丙啶基的有机化合物包括例如由下式表示的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啶基丙酸酯)。



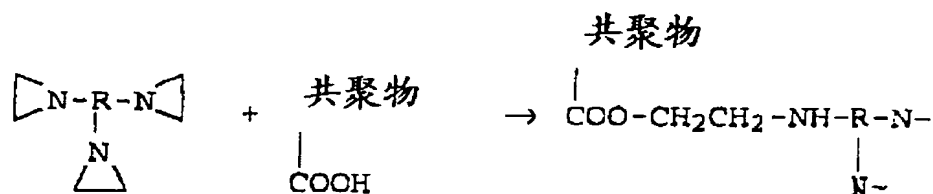
由下式表示的三-2,4,6-(1-吡丙啶基)-1,3,5-三嗪:



和由下式表示的三〔1-(2-甲基)吡丙啶基〕次磷基氧:



如上述的具吡丙啶基的有机化合物如下式所示的那样反应:



结果所述化合物和具羧基的共聚物树脂起交联反应而形成具高交联密度的树脂膜从而极大地增强了所获树脂膜的硬度、高的韧度和耐热性, 因此抑制了当用本发明的树脂涂覆的钢板进行压制处理和冲压处理时由和所用模的滑动引起的震动以及由于模的热的产生引起的树脂膜的软化。此外, 耐腐蚀性和耐化学品性也得到了增强。

在用于本发明的树脂涂料中, 如果在固体部分具吡丙啶基的有机化合物的量少于 1 % (重量), 那末不仅与如上述的共聚物树脂中的羧基不会起足够的交联反应而且所述羧基会和用在压制处理或冲压处理后的脱脂步骤中的碱性化合物中的离子钠和离子钾起反应使得所述膜为亲水性并极大地损害了其耐腐蚀性和可上色性。在另一方面, 当有机化合物的量超过 20 % (重量) 时, 膜的交联密度过度提高, 膜的硬度过度升高, 其结果膜不能很好地跟随压制处理等引起的加工形变而发生

龟裂等，降低了耐腐蚀性和可上色性。具体地说，在本发明中，在树脂涂料中具吡啶基的有机化合物的量在固体部分最好处于5 - 10 % (重量)的范围。

用于本发明的树脂涂料在固体部分含有5 - 30 % (重量)的硅石颗粒。硅石颗粒能有效地提供所获树脂膜优良的耐腐蚀性和可上色性，进一步改善树脂膜的硬度，并控制在运输时由振动引起的磨损的发生、加工时对膜的擦伤、黑化现象的发生等等。但是，当树脂涂料中在固体部分硅石颗粒的量少于5 % (重量)时，所获的树脂膜的耐腐蚀性和可上色性就得不到足够的增强，也就不会达到膜的足够硬度。因此，就不可能控制抗磨性以及加工时对膜的擦伤和黑化现象的发生。在另一方面，当其量超过30% (重量)时，树脂膜的硬度明显地增强但是硅石颗粒在树脂膜中占据比例的过度提高引起树脂膜成膜性质的退化而在膜中引起龟裂，破坏了耐腐蚀性。

另外，硅石颗粒起了提高膜的摩擦系数、降低润滑性、加工时引起模的磨损和加快模的服务寿命的增磨剂的作用。具体地说，在树脂涂料中硅石颗粒的量最好在占固体部分5 - 20 % (重量)的范围。

为最大程度地发挥如上所述的硅石颗粒的作用，硅石颗粒的粒径最好在1至200nm的范围内。硅石颗粒的粒径越小，所述膜的耐腐蚀性提高越多。硅石颗粒的使用使用得树脂膜密且优良的粘合并进一步增强树脂膜的耐腐蚀性、从这种事实的观点出发，硅石颗粒的粒径越小则越好。然而，即使使用极细颗粒，上述效果没有相应地具体得到增强。因此，在本发明中，1nm或更大的硅石颗粒粒径一般是满足需要了。在另一方面，当硅石颗粒的粒径变大，例如，当使用被称为链式硅石的颗粒的具40至20nm粒径的硅石时，树脂膜的可上色性得到了很大增强。但是，如果粒径超过200nm，树脂的表面变得粗糙，从而不能形成细致的树脂膜。另外，硅石颗粒起了增磨剂的作用，导致

加工性能的下降。具体地说，在本发明中，例如，按照所需膜的性能在耐腐蚀性显得重要的情况下，硅石颗粒的粒径最好在 4 至 20nm 的范围内。在可上色性比较重要的情况下，则最好在 40 至 200nm 的范围内。

这种硅石颗粒一般就是通常所说的胶体硅石。在本发明中，适用的商品的例子有 SNOWTEX XS、SS、40、N、UP(由 NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD. 生产)。

在本发明中所用的树脂涂料还包括占固体部分 0.5 - 20 %(重量)的球形聚乙烯蜡颗粒。这种球形聚乙烯蜡颗粒有效地增强所获树脂膜的润滑性从而增强抗磨性和耐擦伤性。这进一步增强了进行压制处理和冲压处理时所需的深拔加工性、可冲压性和模磨损性和加工时滑动表面的抗黑化性，从而赋予优良的加工性能。

然而，在所述树脂涂料中，当球形聚乙烯蜡颗粒的量少于 0.5 %(重量)时，所获树脂膜的润滑性是不够的，不能获得抗磨性和耐擦伤性的增强和满意的加工性能。在另一方面，当其量超过 20 %(重量)时，所获的树脂膜具有足够的润滑性但是当应用电解沉积涂布、粉末涂布或丝网印刷方式的涂布时，所涂的膜的粘合性是差的。其原因之一是当树脂涂料被涂布、焙烤和干燥时，蜡变软和液化并在树脂膜和颜料间的界面上变稠从而降低颜料的粘合性。具体地说，在本发明中，在树脂涂料中球形聚乙烯蜡的量最好占固体部分的 1 - 10 %(重量)。

为了最大程度地发挥如上所述的球形聚乙烯蜡颗粒的作用，蜡颗粒的粒径最好是在 0.1 至 3 μ m 的范围内。当蜡颗粒的粒径小于 1 μ m 时，要获得具优良润滑性质的树脂膜是不可能的，在这种树脂膜以及在这种膜中的蜡颗粒的基础上要获得可冲压性、抗模磨损性和深拔加工性的增强也是不可能的。

在另一方面，当颗粒的粒径超过 3 μ m 时，很难将蜡颗粒均匀分

散在树脂涂料中，不能均匀地将蜡分散所获得的树脂膜中会损害膜对钢板的粘合性。另外，也降低经电解沉积涂布、粉末涂布和丝网印刷等方法制备的膜的粘合性。

具体地说，在本发明中，在树脂涂料中球形聚乙烯蜡颗粒的粒径最好在 0.3 至 1.0 μm 间。

在本发明中，球形聚乙烯蜡颗粒的软化点最好在 80 至 140 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。当其软化点低于 80 $^{\circ}\text{C}$ 时，随模温度升高蜡颗粒变软并液化，依此当在树脂涂布后的钢板和模之让滑动的表面上进行压制处理或冲压处理时，发生降低加工性能产生擦伤或和模粘结的液体溢出现象，黑化的物质粘附于滑动部分从而极大地损坏产品的外现。在另一方面，当软化点超过 140 $^{\circ}\text{C}$ 时，蜡颗粒的润滑性不足从而使可冲压性、抗模磨损性和深拔性没有得到增强，不能获得优良的加工性能。

在本发明中，适用的这种球形聚乙烯蜡颗粒的商品有 DIEJET E17(由 GOO CHEMICAL LTD. 制造)，KUE - 1、KUE - 5 和 KUE-8(由 SANYO KASEI INDUSTRIES LTD. 制造)，CHEMPEARL W-100 CHEMPEARL W-200、CHEMPEARL W - 300、CHEMPEARL W - 400、CHEMPEARL W - 500、CHEMPEARL W - 640、CHEMPEARL W - 700(由 MITSUI PETROLEUM CHEMICAL INDUSTRIES LTD. 制造)和 EREPON E - 20(由 NIKKA CHEMICAL LTD. 制造)。

按照本发明，当如上所述的含水树脂涂料涂布在钢板表面并被加热和干燥时，它在比球形聚乙烯蜡颗粒的软化点低的板温下加热和干燥。然后，形成了树脂膜，同时在树脂膜中维持了球形聚乙烯蜡颗粒的球形并使所获树脂膜的润滑性进一步增强，从而进一步增强了所获树脂涂层钢板的压制加工性和冲压加工性。另外，通过在树脂膜中

将球形聚乙烯蜡颗粒维持在球状，可以将蜡颗粒更均匀地分散于树脂膜中。此外，在树脂膜的表面，被暴露在树脂膜面上的蜡颗粒的表面积所占的比例会降低，可容易地达到树脂膜的完成覆盖从而获得优良的耐磨蚀性和可上色性。

对于钢板表面上形成常规的热固性树脂膜来说，在高温下进行长时间周期的焙烤和干燥是必要的。但是，用于本发明中的树脂涂料是在较低温度较短的时间周期内涂布于金属板的表面并被加热和干燥以便依此交联和形成膜，这样形成了具有三维网状结构的树脂膜。象在先有技术中的那样高温长时间周期的焙烤和干燥是不必要的。因此，按照本发明，可以通过简单的干燥设备来制备交联的树脂涂布的钢板，并具有所述钢板可在其生产线上制备的优点。

例如，在电镀锌生产线上，树脂涂料通过辊式涂布器涂布并通过简单的干燥设备进行短时间周期的干燥来制备树脂涂层的钢板。正象上面所述，因为可以通过在线的方式和不贵的设备投资来进行生产，所以预期可省下大笔的费用。

在本发明中，相对于钢板来说树脂膜的涂层重量在干燥后的膜情况下最好能达到 $0.2 - 2.5\text{g/m}^2$ 。当树脂膜的涂层重量低于 0.2g/m^2 时，树脂涂料不能均匀地涂布在钢板上，此外不能足够地表现出所期待的良好诸如加工性、抗黑化性、耐腐蚀性、上色性等平衡的膜性能以及抗磨损性能。在另一方面，当树脂膜的涂料重量大于 2.5g/m^2 时，做为计算机罩等所需性之一的接地性能，例如导电性就被受损。另外，在压制处理中，树脂膜的剥离量增加从而使被剥离的膜粘附和积累于模上，导致压模的不便而提高生产费用。从实际的观点出，具体地说，树脂膜的涂料重量最好是处于 0.3 至 1.9g/m^2 的范围。

对于按本发明的具树脂涂膜的金属板上所用的金属板材料没有具

体限制，但是可提出的例子有锌板或镀锌钢板，铝板，铝合金板，钛板等等。锌板或镀锌钢板，铝板，铝合金板等最好进行诸如铬酸盐处理或磷酸盐处理等生成处理。具体地说，最好进行铬酸盐处理。所用的铬酸盐处理可以是清洗型(反应型)铬酸盐处理、涂布型铬酸盐处理和电解型铬酸盐处理的任一种。

正如上面所述，按照本发明，水涂层被涂布到钢板上然后在较低温度下以一短时间周期进行加热和干燥，依此可获得具交联树脂膜的树脂涂膜的钢板。

这样获得的树脂涂覆的钢板不仅抗磨性特别优良。而且润滑性、耐擦伤性、可冲压性、诸如加工时的抗黑化性等压制加工性和冲压加工性、还有耐腐蚀性、上色性、接地性能等也很优良。此外，这些性质是良好平衡的。

下文中本发明将通过实施例的方式来加以描述，但本发明并不受这些实施例的局限。在下面，作为金属板材料来说，使用了经铬酸盐处理的经电镀锌的钢板(锌的涂层重量是 20g/m^2 ，铬的涂层重量是 20mg/m^2)使实施例间的相对评价可以进行。

在实施例中，评价项目和测定方法如下所述。在五个评价中，评价5是最好的，而评价1是最差的。

(1)耐腐蚀性

相对于所获得的树脂涂膜的钢板，在边缘密封的平板和按照 JIS Z 23711 的 Ericksen 处理的材料上进行盐水喷洒试验，到出现 1 % 白锈时进行评价。Ericksen 推出高度为 6mm。

(2)上色性

通过喷涂将 $20\ \mu\text{m}$ 厚度的蜜胺油漆涂布到所获得的树脂涂层的钢板上。之后，将钢板在 $150\ ^\circ\text{C}$ 焙烤 30 分钟再浸入沸水中 1 小时。将钢

板移出 1 小时后, 用切刀在上刻出测定的 1mm 的 100 个格子. 进行狭带剥离试验, 用剩余油漆的数目评定膜粘合性.

(3) 动力摩擦系数

为了评价所获得的树脂涂膜钢板的润滑性, 用滑动测定装置测量由在 150kg 施加压力下滑动导致的负载值来计算动力摩擦系数.

(4) 可冲压性

为了评价所获的树脂涂膜钢板的可冲压性, 在模材料为 SKD - 11、模形状为 10mm 正方形、余隙为 25%、冲压速度为 80 张/分及没用冲压油的条件下用连续冲压测定装置进行冲压试验来对其进行评价直到返回高度达到 50 μ m. 用视频示波器观察 1500000 次冲压后模的磨损情况来评价在五个阶段的抗模磨损性.

(5) 加工性

为了评价所获得的树脂涂膜的钢板的深拔压制加工性等, 通过 80 吨曲柄压模装置进行单压制试验来目视评价在五个阶段中模压后产品的滑动表面的擦伤、拉膜(mould dragging)和抗黑化性.

(6) 膜的硬度

在所获得的树脂涂层的钢板的表面上按照 JISK5400 进行铅笔硬度试验来评价树脂涂层的钢板表面上树脂膜的以铅笔硬度衡量的硬度.

(7) 接地性

将测定仪的端头导线(+, -)和所获得的树脂涂膜的钢板的表面轻轻接触来测定滑动表面的电阻值.

(8) 抗磨性

用 PWO 型平式弯曲疲劳测定装置引起磨损以使用目视评价在五个阶段中的抗磨性.

(9) 树脂膜强度

为利用拉伸试验机测定膜(膜宽 15mm, 缝间距离 15mm, 测定时温度 20 °C)的拉伸强度, 制备厚度为 40 μ m 的树脂膜。

实施例 1

含 0.5 - 50 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10 % (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒、5 % (重量) 的具 100 °C 的软化点和 0.6 μ m 的粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啉基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 °C 的温度下加热和干燥从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂层的钢板。

这样得到的树脂涂层的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 1 中。

表 1

| 亚乙基不饱和羧酸的含量 (重量%) | | 耐腐蚀性 (hr) | | 可上色性 (剩余格子的数目) |
|----------------------|-----|-----------|----------|-------------------|
| | | 平板 | Ericksen | |
| 本发明 | 1 | 892 | 744 | 99 |
| | 5 | 960 | 744 | 100 |
| | 10 | 984 | 792 | 100 |
| | 20 | 964 | 792 | 100 |
| | 40 | 868 | 792 | 100 |
| 比较例 | 0.5 | 差的水分散 | | |
| | 45 | 420 | 360 | 82 |

实施例 2

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10% (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 5 % (重量) 的具 100 °C 软化点和 0.6 μ m 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 0.5 - 25 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡啶基丙酸酯)(TAZM)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 °C 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 2 中。

表 2

| 量 (重量.%) (wt.%) | | 拉伸强度 (kg/m ²) | 耐腐蝕性 (hr) | | 上色性 | 膜硬度 | 加工性能 |
|--------------------|-----|------------------------------|--------------|----------|-----|-----|------|
| | | | 平板 | Ericksen | | | |
| 本发明 | 0.5 | 722 | 888 | 768 | 100 | H | 4 |
| | 1 | 765 | 888 | 768 | 100 | 2H | 5 |
| | 5 | 766 | 912 | 792 | 100 | 3H | 5 |
| | 10 | 780 | 960 | 816 | 100 | 3H | 5 |
| | 15 | 790 | 912 | 768 | 100 | 3H | 5 |
| | 20 | 812 | 912 | 744 | 100 | 4H | 5 |
| 比较例 | 0.3 | 132 | 720 | 480 | 85 | H3 | 2 |
| | 25 | 890 | 624 | 96 | 36 | 5H | 1 |

实施例 3

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 3 - 35 % (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 5 % (重量) 的具 100 °C 软化点和 0.6 μ m 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啶基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 °C 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 3 中。

表 3

| 硅石颗粒 添加量 (重量%) | | 耐腐蝕性 (hr) | | 上色性 | 膜硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 动力磨 擦系数 |
|----------------------|----|-----------|----------|-----|-----|------|-----|------------|
| | | 平板 | Erickson | | | | | |
| 本发明 | 5 | 912 | 792 | 100 | 2H | 5 | 4 | 0.080 |
| | 10 | 960 | 815 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.070 |
| | 15 | 960 | 840 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.065 |
| | 20 | 960 | 815 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.072 |
| | 25 | 936 | 792 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.100 |
| | 30 | 888 | 744 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.120 |
| 比较例 | 3 | 520 | 240 | 66 | H3 | 3 | 3 | 0.100 |
| | 35 | 240 | 72 | 27 | 4H | 4 | 1 | 0.386 |

实施例 4

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10% (重量) 的粒径为 4 至 400nm 的硅石颗粒, 5 % (重量) 的具 100 °C 软化点和 0.6 μ m 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 (重量) 的三羟甲基丙烷三(β-吡啶基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 °C 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 4 中。

表 4

| 硅石颗粒 添加量 (重量%) | | 耐腐蚀性 (hr) | | 上色性 | 膜硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 动力磨 擦系数 |
|----------------------|-------------|-----------|----------|-----|-----|------|-----|------------|
| | | 平板 | Erickson | | | | | |
| 本发明 | 4-6 | 960 | 815 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.070 |
| | 10-20 | 960 | 816 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.065 |
| | 30-50 | 936 | 792 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.080 |
| | 40-200 | 912 | 792 | 100 | 3H | 5 | 5 | 0.098 |
| 比较例 | 1 或 更小 | 936 | 792 | 95 | 2H | 4 | 4 | 0.080 |
| | 200 或 更大 | 240 | 72 | 27 | 4H | 2 | 2 | 0.146 |

实施例 5

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10% (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 0.3 - 2.5 % (重量) 的具 100 °C 软化点和 0.6 μ m 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啶基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 °C 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 5 中。

表 5

| 蜡颗粒 添加量 (重量%) | | 动力摩 擦系数 | 膜 硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 可冲压性 | | 上色性 |
|---------------------|-----|------------|---------|------|-----|------|-----|-----|
| | | | | | | 冲压次数 | 模磨损 | |
| 本发明 | 0.5 | 0.085 | 2H | 5 | 5 | 150 | 5 | 5 |
| | 1 | 0.070 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 5 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 10 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 15 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 20 | 0.065 | 4H | 5 | 5 | >150 | 5 | 4 |
| 比较例 | 0.3 | 0.125 | H | 2 | 2 | 80 | 2 | 4 |
| | 25 | 0.065 | 4H | 5 | 5 | >150 | 5 | 1 |

(注)*冲压次数是返回高度达到 50 μ m 时达到的冲压次数(以万次为单位)

对于模磨损来说, 评价了冲压 1500000 次后的抗模磨损性。

实施例 6

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而

制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10%(重量)的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 10 %(重量)的具 100 ℃软化点和 0.1 - 3 μ m 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 %(重量)的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啉基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 ℃ 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 1g/m² 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 6 中。

表 6

| | 蜡颗粒 添加量 (重量%) | 动力摩擦 系数 | 膜 硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 可冲压性 | | 上色性 |
|-----|---------------------|------------|---------|------|-----|------|-----|-----|
| | | | | | | 冲压次数 | 模磨损 | |
| 本发明 | 0.1 | 0.085 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 0.3 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 0.5 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 1.0 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 1.5 | 0.077 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 3.0 | 0.085 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 4 |
| 比较例 | <0.1 | 0.248 | H | 1 | 2 | 65 | 2 | 4 |
| | 3.5 | 0.125 | 2H | 2 | 3 | 120 | 3 | 1 |

(注)*冲压次数是返回高度达到 50 μm 时达到的冲压次数

对于模磨损来说, 评价冲压 1500000 次后的抗模磨损性。

实施例 7

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10% (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 10 % (重量) 的具 70 - 150 $^{\circ}\text{C}$ 软化点和 0.6 μm 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啶基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 $1\text{g}/\text{m}^2$ 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 7 中。

表 7

| 蜡颗粒的 软化温度 (℃) | | 动力摩 擦系数 | 膜 硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 可冲压性 | | 上色性 |
|---------------------|-----|------------|---------|------|-----|------|-----|-----|
| | | | | | | 冲压次数 | 模磨损 | |
| 本发明 | 80 | 0.068 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 100 | 0.064 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 120 | 0.067 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| | 140 | 0.072 | 3H | 5 | 5 | >150 | 5 | 5 |
| 比较例 | 70 | 0.070 | 2H | 2 | 3 | 32 | 1 | 4 |
| | 150 | 0.262 | 2H | 1 | 1 | 43 | 2 | 3 |

(注)*冲压次数是返回高度达到 $50\ \mu\text{m}$ 时达到的冲压次数(以万次为单位)

对于模磨损来说, 评价了冲压 1500000 次后的抗模磨损性。

实施例 8

含 20 % (重量) 的亚乙基不饱和羧酸组分的具羧基的聚烯烃共聚物通过氢氧化钠离子交联聚合并进一步通过交联剂形成高聚物分子从而制备出分子间由离子束相连的聚烯烃共聚物树脂乳液。

在所得到的乳液中加入占固体部分 10% (重量) 的粒径为 10 至 20nm 的硅石颗粒, 10 % (重量) 的具 $100\ ^\circ\text{C}$ 软化点和 $0.6\ \mu\text{m}$ 粒径的球形聚乙烯蜡颗粒和 10 % (重量) 的三羟甲基丙烷三(β -吡丙啉基丙酸酯)来制备含水树脂涂料。

将这种树脂涂料涂到经铬处理的电镀锌的钢板的表面上并在 $90\ ^\circ\text{C}$ 的温度下加热和干燥, 从而得到具有 $0.2 - 2.5\text{g}/\text{m}^2$ 树脂膜的涂料重量的树脂涂覆的钢板。

这样得到的树脂涂覆的钢板的耐腐蚀性和上色性列于表 8 中。

表 8

| 树脂膜的 涂料重量 (g/m ²) | 动力摩 擦系数 | 膜硬度 | 加工性能 | 抗磨性 | 耐腐蝕性 (hr) | | 上色性 | 接地 性能 | |
|-------------------------------------|------------|-------|------|-----|--------------|----------|-----|----------|---|
| | | | | | 平板 | Erickson | | | |
| 本发明 | 0.2 | 0.074 | 2H | 4 | 4 | 882 | 744 | 5 | 5 |
| | 0.5 | 0.067 | 3H | 5 | 5 | 936 | 792 | 5 | 5 |
| | 1.0 | 0.064 | 3H | 5 | 5 | 960 | 816 | 5 | 5 |
| | 1.5 | 0.065 | 3H | 5 | 5 | 1032 | 912 | 5 | 5 |
| | 2.0 | 0.068 | 3H | 5 | 5 | 1260 | 936 | 5 | 4 |
| | 2.5 | 0.072 | 3H | 4 | 5 | 1380 | 936 | 5 | 3 |
| 比较例 | <0.2 | 0.364 | B | 1 | 1 | 480 | 360 | 4 | 5 |
| | 3.0 | 0.092 | 2H | 1 | 3 | 780 | 480 | 1 | 1 |